

Flotometria łupka miedzionośnego we flotacji pianowej w celce Hallimonda

Tomasz Kudłaty, Bartosz Getner, Przemysław B. Kowalczuk

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, przemyslaw.kowalczuk@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy zbadano flotację ziarn łupka miedzionośnego. Do badań wykorzystano dwa rodzaje speniaczy oraz wodę destylowaną. Wyznaczono minimalny d_{\min} oraz maksymalny d_{\max} rozmiar flotujących ziarn. Wartość d_{\min} dla wody destylowanej wyniosła 0,013 mm, w obecności C_4E_3 0,0015 mm, a w obecności heksyloaminy 0,007 mm. Wartość d_{\max} dla wody destylowanej wyniosła 0,1 mm, w C_4E_3 0,125 mm, a w obecności heksyloaminy 0,295 mm. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono również efektywne oraz spoczynkowe kąty zwilżania poszczególnych frakcji.

WPROWADZENIE

Ziarna tworzące mieszaninę można rozdzielić wieloma sposobami. Dobór odpowiedniej metody zależy od właściwości fizykochemicznych jakie one wykazują. Flotacja wykorzystywana jest do wyodrębnienia składnika użytecznego z kopaliny. Metodą tą wzbogaca się 80-90% wszystkich wydobywanych na świecie metali rud nieżelaznych. W Polsce jest to podstawowa metoda wykorzystywana w przeróbce rud metali nieżelaznych (Laskowski i Łuszczkiewicz, 1989).

Do rozdziału flotacyjnego wykorzystuje się różnicę wartości kąta zwilżania substancji. Kąt zwilżania jest to kąt jaki kropla cieczy tworzy na powierzchni badanego materiału w powietrzu. Im jest on mniejszy, tym substancja przejawia większe zdolności do zwilżania swej powierzchni wodą. W przypadku gdy kąt zwilżania jest równy zeru, mówi się, że ciało jest hydrofilne (Nguyen and Schulze, 2004). W praktyce oznacza to, że podczas procesu flotacji ziarno nie będzie tworzyło agregatu z pęcherzykiem gazowym (Drzymała, 2009).

Dotychczas podjęto próbę wyznaczenia maksymalnego rozmiaru flotujących ziarn łupka miedzionośnego (Drzymała, 1994; Witecki i in., 2014; Kudłaty, 2016). Nie podjęto się natomiast próby wyznaczenia minimalnego rozmiaru flotujących ziarn łupka, co jest bardzo ważne ze względu na efektywność flotacji ziarn drobnych.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto łupek miedzionośny pochodzący z ZG Rudna (KGHM Polska Miedź S.A.) Skład chemiczny i mineralogiczny badanego łupka opisany jest w pracy Bakalarz (2014).

Łupek miedzionośny rozdrobiono w kruszarce szczękowej, a następnie w dezintegratorze palcowym. Otrzymany produkt poddano przesiewaniu. Do badań flotacyjnych użyto frakcji drobnych: 0,1-0,075, 0,075-0,04, 0,04-0,02, <0,02 mm oraz grubych: 0,1-0,2; 0,2-0,5; 0,5-0,8 mm. Frakcje przechowywane były w specjalnie zamkniętych naczyniach, aby przeciwdziałać utlenieniu się łupka.

Flotacje przeprowadzano celce Hallimonda o objętości 200 cm³ i wysokości 36 cm. Wszystkie eksperymenty prowadzono przy jednakowym przepływie powietrza. Nadawą do flotacji był łupek miedzionośny w ilości 1.8 g oraz woda destylowana lub roztwór spieniacza. Flotacje przeprowadzano przy neutralnym pH, ponieważ udowodniono, że pH jedynie w minimalnym stopniu wpływa na przebieg procesu (Swebodzińska i Kowalczyk, 2015). Każdy proces flotacji powtarzano dwukrotnie, a przedstawione wyniki są średnią arytmetyczną z dwóch pomiarów.

W pracy zastosowano dwa odczynniki flotacyjne przedstawione w tabeli 1. Pierwszym z nich był ether monobutyłowy glikolu trietylenowego (C₄E₃), a drugim heksyloamina.

Tabela 1.
Odczynniki flotacyjne użyte w badaniach

Odczynnik	Masa molowa, g/mol	Formuła
ether monobutyłowy glikolu trietylenowego	206,28	C ₄ H ₉ O (C ₂ H ₄ O) ₃ H
heksyloamina	101,18	C ₆ H ₁₃ NH ₂

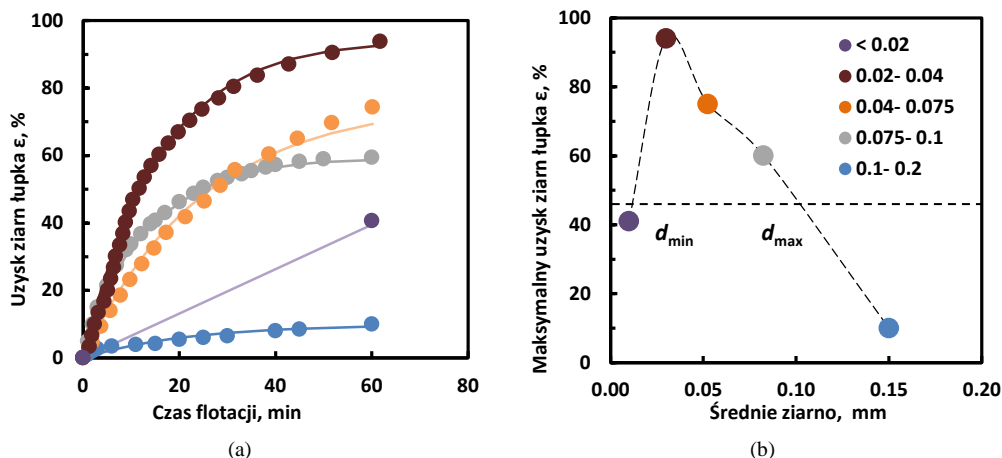
WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

Pierwszy etapem badań było przeprowadzenie serii flotacji w wodzie destylowanej, aby sprawdzić, czy badany materiał flotuje bez obecności spieniaczy. Wyniki badań przedstawiono na rys. 1a. i 1b. Można zauważyć, że łupek miedzionośny o rozmiarze ziarn 0,02-0,04 0,04-0,075 oraz 0,075-0,1 mm podlega flotacji w wodzie destylowanej bez użycia spieniacza, a jego uzysk końcowy po 60 min wyniósł odpowiednio 94, 74 i 60%. Frakcja największa (>0,1 mm) oraz najmniejsza (-0,020 mm) nie flotowały w samej wodzie, a ich uzysk był mniejszy niż 50% po czasie 60 min. Niewielkie uzyski tych frakcji wskazują na wyniesienie mechaniczne łupka miedzionośnego (Konopacka, 2005). Należy również zauważyć, że charakter krzywych kinetycznych flotacji zależał od pomiarów dla danej klasy ziarnowej. Niemożliwym było dokonywanie serii odczytów w trakcie flotacji dla frakcji poniżej 0,2 mm.

Na rysunku 1b. przedstawiono wpływ wielkości ziarn na maksymalny uzysk łupka osiągnięty po 60 min flotacji. Przedstawiona zależność uzysk-rozmiar pozwala na wyznaczenie maksymalnego d_{max} i minimalnego d_{min} rozmiaru flotujących ziarn łupka miedzionośnego w wodzie. Za minimalny i maksymalny rozmiar ziarn flotujących przyjęto rozmiar przy uzysku 50%, czyli d_{50} . Jest to dobry parametr ponieważ ziarno ma takie samo prawdopodobieństwo na wyflotowanie i utonięcie. Definicja d_{max} została wcześniej użyta przez Drzymałę (1994) i Kowalczyka i in. (2011). Minimalny rozmiar flotujących ziarn d_{min} wyznacza się dla obszaru flotacji ziarn drobnych, gdzie na krzywej uzysk-rozmiar (rys. 1b.) następuje wzrost uzysku wraz z rozmiarem ziarn. Z kolei maksymalny rozmiar d_{max} wyznacza się dla obszaru flotacji ziarn grubych, gdzie uzysk maleje wraz ze wzrostem klasy ziarnowej. Na podstawie otrzymanych wyników przedstawionych na krzywej uzysk-rozmiar (rys. 1b.) można odczytać, że w wodzie destylowanej $d_{min}=13 \mu\text{m}$, podczas gdy $d_{max}=100 \mu\text{m}$.

Następnym etapem badań było przeprowadzenie serii flotacji w obecności C₄E₃. Osiągnięte wyniki przedstawiono na przykładowych zbiorczych rys 2a. Znajduje się na nim najlepiej flotująca frakcja łupka 0,02–0,04 mm. Rysunek 2a. przedstawia zależność uzysku od czasu flotacji, który wynosił 60 minut. Można zauważyć, że łupek miedzionośny o rozmiarze ziarn 0,02-0,04 mm flotuje tym lepiej, im stosowane jest większe stężenie glikolu. Na wykresie wyznaczono krzywe kinetyki flotacji, które różnią się od siebie w zależności od tego stężenia. Frakcja 0,02-0,04 mm flotowała już w obecności wody destylowanej. Wykres przedstawia w jaki sposób glikol wpływa na zdolność do flotacji ziarn łupka, które nawet bez jego

obecności osiągały uzysk w granicach 90%. W największym stężeniu spieniacza łupki całkowicie wyflutowały już po 20 minutach.

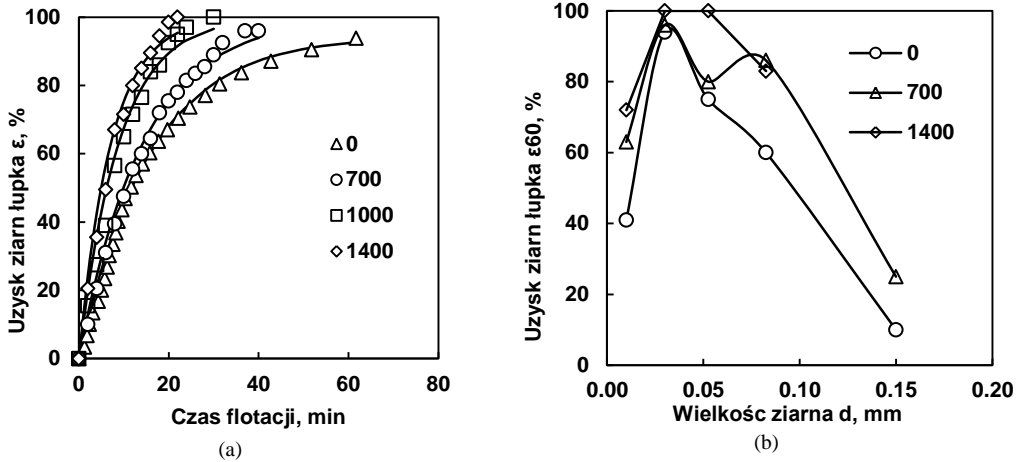


Rysunek 1.

Kinetyka flotacji różnych klas ziarnowych łupka w wodzie destylowanej (a) i krzywa uzysk-rozmiar flotujących ziarn łupka w wodzie destylowanej (b)

Rysunek 2b. przedstawia uzysk wszystkich frakcji łupka w obecności C_4E_3 po 60 minutach flotacji. Można zauważyć, że C_4E_3 wpływa znacząco na szybkość oraz uzysk flotacji wszystkich frakcji. Im większe stężenie C_4E_3 , tym większy uzysk osiągały wszystkie frakcje, zwłaszcza najdrobniejsza $<0,02$ mm. Dla najdrobniejszej frakcji uzysk przy największym stężeniu wyniósł powyżej 50%, co oznacza, że nie ma możliwości bezpośredniego wyznaczenia $d_{min}=d_{50}$. Rozmiar d_{50} wyznaczono przeciągając hipotetycznie wykres do granicy uzysku na poziomie 50% i następnie odczytano minimalne flotujące ziarno. Można zauważyć, że d_{min} równe 1,5 μm w obecności C_4E_3 zmniejszyło się znacznie w stosunku do minimalnego rozmiaru flotującego ziarna $d_{min}=13$ μm w wodzie destylowanej. Zwiększył się również nieznacznie rozmiar maksymalnie flotujących ziarn łupka z 71 μm w wodzie do 79 μm w obecności C_4E_3 . Oznacza to, że spieniacz poprawia zarówno flotację ziarn drobnych jak i grubych.

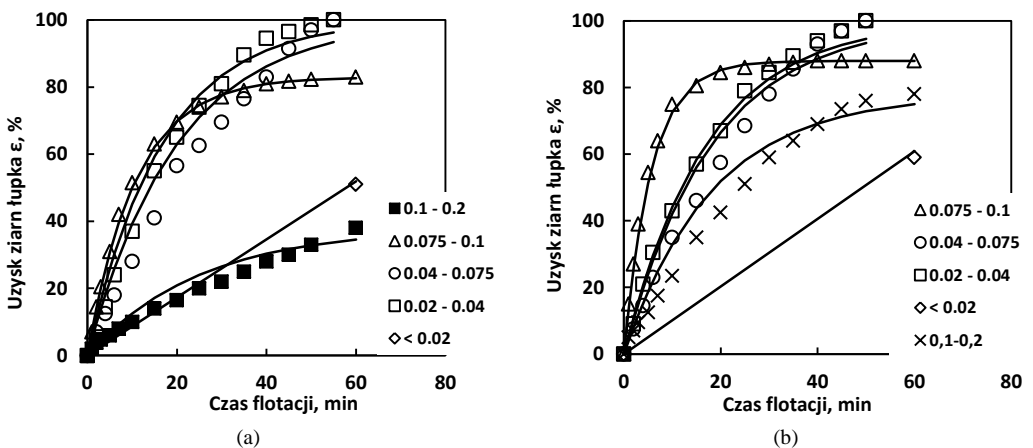
Kolejny etapem badań było przeprowadzenie serii flotacji w obecności odczynnika kationowego heksyloaminy. Wyniki przedstawiono na rys. 3a. i 3b. Rysunek 3a. przedstawia uzyski wszystkich frakcji w obecności odczynnika kationowego o stężeniu 100 mg/dm^3 . Uzyski były bardzo zbliżone do tych, jakie osiągnięto podczas flotacji w obecności C_4E_3 . Uzysk najlepiej flotującej frakcji (0,02-0,04 mm) wyniósł 100% po 60 minutach w obecności heksyloaminy o stężeniu 100 mg/dm^3 . Można zauważyć, że heksyloamina o stężeniu 100 mg/dm^3 zwiększyła uzysk do 100% aż dwóch frakcji, natomiast największa (0,1-0,2 mm) frakcja nie flotuje, a niewielkie uzyski wskazują na jej wyniesienie mechaniczne. Dla porównania w pracy umieszczono również wykres uzysku wszystkich frakcji w obecności heksyloaminy o stężeniu 200 g/dm^3 (rys. 3b.). Uzysk dwóch najlepiej flotujących frakcji (0,02-0,04; 0,04-0,075 mm) pozostał ten sam i wyniósł 100%, ale czas potrzebny na osiągnięcie takiego efektu zmniejszył się o 15 minut w stosunku do stężenia 100 mg/dm^3 . Frakcja najdrobniejsza $<0,02$ mm nieznacznie zwiększyła swój uzysk, który w obu przypadkach waha się w granicach 50%.



Rysunek 2.

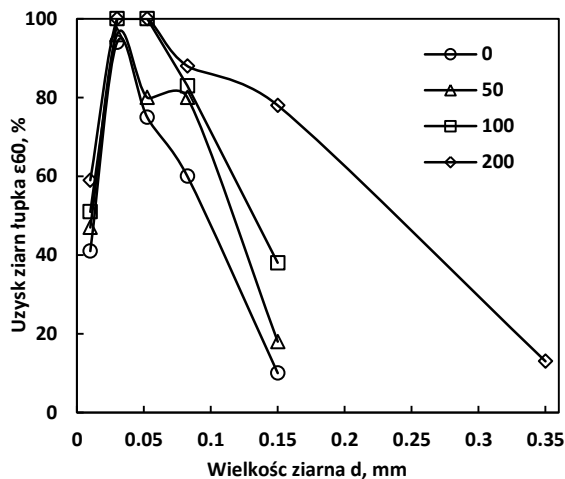
(a) Kinetyka flotacji klas łupka o rozmiarze 20-40 μm C₄E₃ (mg/dm³),
 (b) krzywa uzysk-rozmiar flotujących ziarn łupka w C₄E₃ (mg/dm³)

Porównując ze sobą wykresy uzysku wszystkich frakcji po czasie flotacji 60 minut w obecności C₄E₃ oraz heksyloaminie można zauważyć, że oba spieniacze znacznie zwiększyły zakres flotacji (rys. 2b i 4). Podobnie jak dla glikolu, również dla heksyloaminy wyznaczenie minimalnego oraz maksymalnego flotującego ziarna polegało na oszacowaniu punktu przecięcia wykresu dla uzysku 50%. Otrzymane wartości d_{max} i d_{min} wskazują, że użycie heksyloaminy pozwala na wyflotowanie większych ziarn w stosunku do wody i C₄E₃. Użycie heksyloaminy pozwala również na wyflotowanie mniejszych ziarn łupka miedzionośnego w stosunku do flotacji w samej wodzie. Nie udało się jednak osiągnąć tak małego ziarna jak w obecności C₄E₃. Heksyloamina zmniejszyła średnicę ziarna do 7 μm podczas gdy w obecności C₄E₃ d_{min} =1,5 μm (rys. 2b i 4). Heksyloamina zwiększa zakres flotacji ziarn grubych lepiej niż C₄E₃.



Rysunek 3.

Kinetyka flotacji wszystkich klas ziarnowych łupka w obecności heksyloaminy o stężeniu (a) 100 i (b) 200 mg/dm³



Rysunek 4.

Krzywa uzysk-rozmiar flotujących ziarn łupka w obecności heksyloaminy (mg/dm^3)

Podczas prowadzenia badań podjęto się również wyznaczenia flotometrycznego kąta zwilżania dla każdej frakcji w wodzie i w obecności speniaczy. W pierwszym etapie obliczono efektywny kąt zwilżania korzystając z równania Varbanova i in. (1993):

$$\theta_d = \arccos \left(1 - k \frac{2\pi d_b^2 s}{3d_p Q} \right) \quad (1)$$

gdzie:

k - stała kinetyki pierwszego rzędu, s^{-1}

s - przekrój poprzeczny celki Hallimonda, m^2

Q - przepływ powietrza, m^3/s

d_p - średnica ziarn, m

d_b - średnica pęcherzyka gazowego, m.

Wyznaczono również spoczynkowy kąt zwilżania według równania (Drzymała, 1994):

$$\theta_s = \arcsin \left[\frac{d_{\max}}{d_b} \sin \left(\frac{\theta_d}{2} \right) \right] + \left(\frac{\theta_d}{2} \right) \quad (2)$$

gdzie:

d_{\max} – maksymalny rozmiar flotującego ziarna, m

d_b – średnica pęcherzyków gazowych, $3,1 \cdot 10^{-3}$ m.

Obliczone wartości efektywnych i spoczynkowych kątów zwilżania dla poszczególnych frakcji przedstawiono na rys. 5 i 6. Na rysunkach 5a. oraz 5b. przedstawiono zmianę efektywnych i spoczynkowych kątów zwilżania wszystkich frakcji w obecności C_4E_3 . Pominięto frakcję najmniejszą z uwagi na to, że nie możliwe było wykreślenie krzywej kinetyki flotacji. Można zauważyć, że efektywny kąt zwilżania jest tym większy im mniejszy jest rozmiar ziarn. Wartość efektywnego kąta zwilżania w wodzie dla frakcji 0,1- 0,2 mm wynosi 10° , natomiast dla frakcji 0,02-0,04 mm jest równy 70° . Można również zauważyć, że dla każdej frakcji ziarnowej dodanie speniacza o stężeniu nieprzekraczającym $500 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nie powoduje zmian w wartości kątów zwilżania. Użycie speniacza o stężeniu większym niż 500

mg/dm^3 powoduje wzrost efektywnego kąta zwilżania. Oznacza to, że spieniacz nie zmienia, a odkrywa naturalną hydrofobowość łupka miedzionośnego (Kowalczuk i in., 2015).

Podjęto się również próby wyznaczenia kątów zwilżania dla wszystkich flotowanych frakcji w obecności heksyloaminy. Krzywe kinetyki, a także współczynniki k dla heksyloaminy były niemal identyczne, co miało wpływ na bardzo podobny kąt zwilżania. Na rysunkach 6a. i 6b. pokazano kąty zwilżania wszystkich frakcji łupka w trzech stężeniach heksyloaminy. W odróżnieniu od flotacji w obecności C_4E_3 , wartości kątów w obecności heksyloaminy pozostają takie same. Wahania wartości oscylują w granicach kilku stopni. Ponownie można zauważyć wzrost kąta zwilżania zarówno efektywnego jak i spoczynkowego wraz ze zmniejszeniem średnicy ziarna. Największy efektywny kąt zwilżania posiada frakcja najmniejsza (0,02-0,04 mm) i wynosi on 68° (rys. 6a.), a najmniejszy frakcja 0,2- 0,5 o wartości 20° . Obie frakcje posiadają również największe i najmniejsze wartości spoczynkowych kątów zwilżania, odpowiednio 34° i 10° .

Dzięki zbiorczym wykresom uzysku dla średniego ziarna (rys. 2b. i rys 4.), przy założeniu, że udało się wyznaczyć ziarno podziałowe d_{50} dla każdej frakcji. Zestawienie wszystkich wyników znajduje się w tabeli 2. Aby jednoznacznie stwierdzić, czy zaszła flotacja, czy wyniesienie mechaniczne, o której mówi stała L (Drzymała, 1994) należało uwzględnić również gęstość roztworu oraz gęstość materiału. Stałą L wyznaczono korzystając z równania dla gęstości powyżej 2 g/cm^3 (Drzymała, 1994):

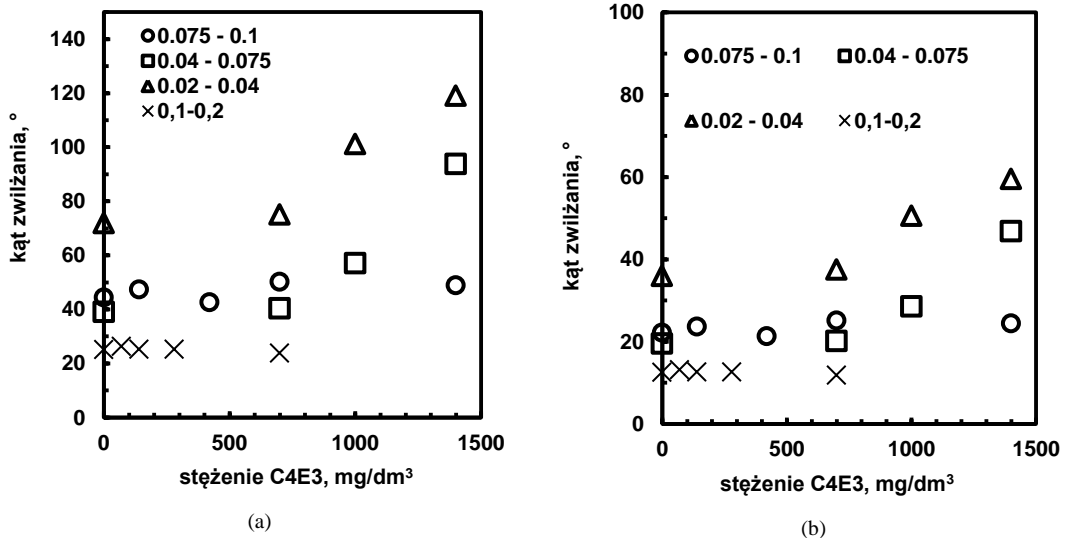
$$L = d_{50} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{łupka}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad [\text{cm}] \quad (3)$$

gdzie:

d_{50} – rozmiar flotujących ziarn, cm

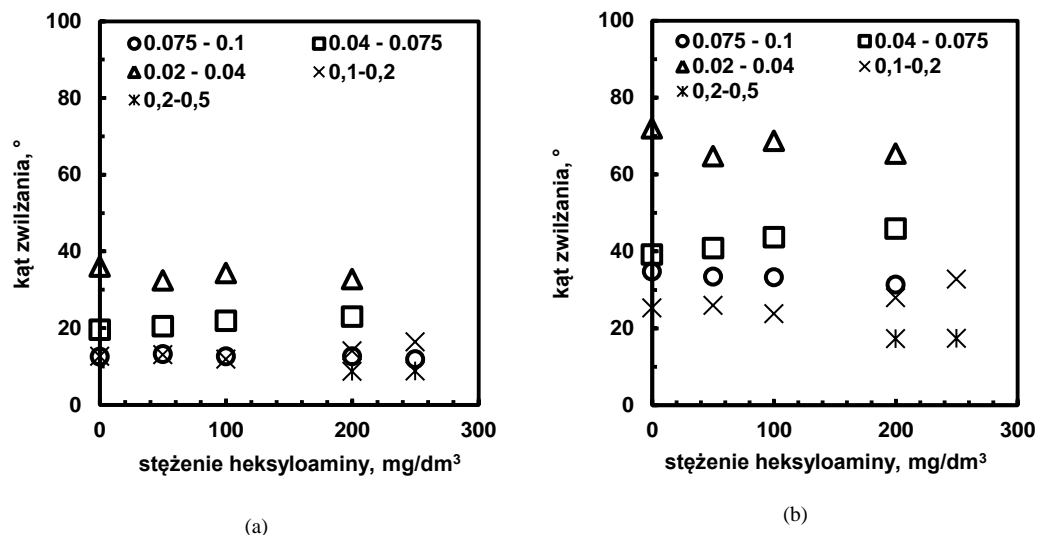
$\rho_{\text{łupka}}$ – gęstość materiału = $2,5 \text{ g/cm}^3$

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – gęstość ośrodka = 1 g/cm^3 .



Rysunek 5.

Efektywne (a) i (b) spoczynkowe kąty zwilżania frakcji ziarnowych łupka miedzionośnego w obecności C_4E_3



Rysunek 6.

Efektywne(a) i (b) spoczynkowe kąty zwilżania frakcji ziarnowych łupka miedzionośnego w obecności heksyloaminy

Maksymalny rozmiar flotujących ziarn łupka miedzionośnego w wodzie d_{\max} wynosi 0,1 mm. Biorąc pod uwagę gęstość łupka $2,5 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ wyznaczona została w tej pracy stała flotometryczna L (równanie 3) która wynosi 0,01065 cm. Oznacza to, że wszystkie wyniki stałej L są większe od L , co wskazuje na flotację ziarn mineralnych, a nie ich wyniesienie mechaniczne. Jak przedstawiono w tabeli 2. badany łupek miedzionośny ulega flotacji przy wszystkich stężeniach speniacza oraz w wodzie destylowanej. Największe flotujące ziarno uzyskano w największym stężeniu heksyloaminy (200 mg/dm^3) i wyniosło ono 0,25 mm.

Minimalny rozmiar flotującego ziarna d_{\min} zmienia się wraz ze stężeniem stosowanego speniacza. W wodzie destylowanej wynosi ono 0,013 mm, a glikol zmniejsza je do rozmiaru 0,0015 mm. Biorąc pod uwagę tę wartość podjęto się zaproponowania stałej flotometrycznej L dla ziarn drobnych, która wynosi 0,002 cm.

Tabela 2.
Wyznaczenie stałej L za pomocą minimalnego flotującego ziarna

		d_{\min} [cm]	d_{\max} [cm]	L_{\min} [cm]	L_{\max} [cm]
Woda		0,0013	0,01	0,00195	0,01500
Heksyloamina	50	0,0011	0,0105	0,00165	0,01575
	100	0,001	0,015	0,00150	0,02250
	200	0,0007	0,025	0,00105	0,03750
C ₄ E ₃	700	0,00055	0,0125	0,00083	0,01875
	1000	0,0003	0,0125	0,00045	0,01875
	1400	0,00015	0,0125	0,00023	0,01875

WNIOSKI

Łupek miedzionośny pochodzący ze złóż KGHM Polska Miedź S.A. jest naturalnie hydrofobowy. Badane w pracy frakcje łupka miedzionośnego (0,5-0,8; 0,2-0,5; 0,1-0,2; 0,075-0,1; 0,04-0,075; 0,02-0,04; <0,02 mm) poddano serii flotacji przy zastosowaniu odczynników

oraz w wodzie destylowanej. Z badań wynika, że frakcja największa oraz najdrobniejsza nie flotuje w wodzie, natomiast pośrednie frakcje łupka osiągają uzyski na poziomie 60-90%. Użycie odpowiednich stężeń C_4E_3 oraz heksyloaminy pozwoliło na zwiększenie uzysków danych frakcji, nawet do 100%. W pracy podjęto się próby wyznaczenia minimalnego rozmiaru flotujących ziarn łupka. Wykazano, że średnica zmniejsza się w zależności od stężenia speniaczy i przy największym stężeniu C_4E_3 (1400 mg/dm³) wyniosła 1,5 μm, a przy największym stężeniu heksyloaminy (200 mg/dm³) 7 μm. Hydrofobowość łupka jest niewątpliwie kluczowa dla jego odpowiedniej flotacji. Stosowane speniacze poprawiają jego zdolności flotacyjne, nie zmieniając w większości przypadków jego kąta zwilżania, zmniejszając jedynie stabilność cienkiego filmu na granicy faz ziarno-pęcherzyk gazowy. Powoduje to zwiększenie się uzysków w znacznym stopniu oraz aktywację uprzednio flotacyjnie nieaktywnych frakcji.

PODZIĘKOWANIA

Praca powstała w oparciu o wyniki badań przedstawionych w pracach dyplomowych B. Getnera pt. „Flotacja drobnych ziarn łupka w celce Hallimonda”, oraz T. Kudłatego pt. „Maksymalny rozmiar flotujących ziarn w obecności speniaczy”, zrealizowanych na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, pod opieką P.B. Kowalczyka

Praca była częściowo realizowana ze środków Narodowego Centrum Nauki (DEC-2012/07/D/ST8/02622).

LITERATURA

- BAKALARZ A., 2014. *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego okręgu miedziowego*. W: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław: 13-18.
- DRZYMAŁA J., 1994. Characterization of Materials by Hallimond Tube Flotation. Part 2: Maximum Size of Floating Particles and Contact Angle. *Int. J. Miner. Process.*, 42, 153-167(1994) and erratum 43, 135
- DRZYMAŁA J., 2009. *Podstawy Mineralurgii wydanie II zmienione*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- KONOPACKA Ż., 2005. *Flotacja mechaniczna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- KOWALCZYK P.B., SAHBAZ O., DRZYMAŁA J., 2011. Maximum size of floating particles in different flotation cells. *Miner. Eng.* 24(8), 766-771
- KOWALCZYK P.B., MROZKO D., DRZYMAŁA J., 2015. Influence of frother type and dose on collectorless flotation of copper-bearing shale in a flotation column. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 51(2), 547-558
- KUDŁATY T., 2016. *Maksymalny rozmiar flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności speniaczy*. Praca dyplomowa, Wrocław
- LASKOWSKI J., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1989. *Przeróbka kopalni – wzbogacanie surowców mineralnych*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
- NGUYEN A.V., SCHULZE, H.J., 2004. *Colloidal Science of flotation*. Marcel Dekker Inc., New York
- SWEBODZIŃSKA A., KOWALCZYK P.B., 2015. *Wpływ pH na właściwości łupka miedzionośnego*. w: Co nowego w geologii. Materiały konferencyjne I Studenckiej Konferencji Naukowej Geo-Flow. Studencki przepływ wiedzy, Gliwice, 53-60
- VARBANOV R., FORSSBERG E., HALLINM., 1993. *On the modelling of the flotation process*. *Int. J. Miner. Process.* 37, 27-43
- WITECKI K., DUCHNOWSKA M., KOWALCZYK P.B., 2014. *Rozmiar i hydrofobowość flotujących ziarn łupka miedzionośnego w obecności speniaczy*. w: Łupek miedzionośny, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 83-90